

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-312711  
(P2000-312711A)

(43)公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
A 6 1 L 9/01  
// C 0 8 L 33/02

識別記号

F I  
A 6 1 L 9/01  
C 0 8 L 33/02テマコード(参考)  
H

審査請求 有 請求項の数 5 O.L. (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-47139(P2000-47139)  
 (22)出願日 平成12年2月24日 (2000.2.24)  
 (31)優先権主張番号 特願平11-52522  
 (32)優先日 平成11年3月1日 (1999.3.1)  
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000918  
花王株式会社  
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
 (72)発明者 神鎧 隆史  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内  
 (72)発明者 緒永 晋一  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内  
 (72)発明者 長谷部 佳宏  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内  
 (74)代理人 100063897  
弁理士 古谷 鑿 (外3名)

## (54)【発明の名称】 消臭組成物

## (57)【要約】

【課題】 優れた消臭効果を発現する消臭組成物の提供。

【解決手段】 (A)カルボキシル基及び/又はその塩型基を有し、水及び炭素数1~4の1価アルコールからなる群より選択される少なくとも一種に可溶であり、重量平均分子量が500以上の有機化合物、及び(B)水を含有する消臭組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボキシル基及び/又はその塩型基を有し、水及び炭素数1～4の1価アルコールからなる群より選択される少なくとも一種に可溶であり、重量平均分子量が500以上の有機化合物、及び(B) 水を含有する消臭組成物。

【請求項2】 有機化合物(A)の1重量%水溶液(20℃)のpH(但し有機化合物(A)において酸官能基が塩型基で存在する場合、全ての塩型基を酸型基にした状態で測定する)が2.5～7である請求項1記載の消臭組成物。

【請求項3】 有機化合物(A)が、(イ) ポリ(メタ)アクリル酸、(ロ) (メタ)アクリル酸とそれと共に重合し得る単量体の共重合体、又は(ハ) 前記(イ)又は(ロ)の塩である請求項1又は2記載の消臭組成物。

【請求項4】 (メタ)アクリル酸と共に重合し得る単量体が、塩基性官能基を有する単量体である請求項3記載の消臭組成物。

【請求項5】 有機化合物(A)が、(メタ)アクリル酸と、シロキサン基もしくはフルオロアルキル基を有する単量体との共重合体又はその酸塩である請求項1記載の消臭組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は消臭組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 カーテン、ソファー、車のシート、背広の上着等、普段頻繁に洗濯(ドライクリーニングを含む)しない、あるいはできない製品に付いた臭いを除去するのは困難である。このような製品の脱臭に使われる剤としては、シクロデキストリン(特表平10-503955)が知られているが、消臭性能としては不十分である。

【0003】 本発明の課題は、このような製品において優れた消臭効果を発現する消臭組成物を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) カルボキシル基及び/又はその塩型基を有し、水及び炭素数1～4の1価アルコールからなる群より選択される少なくとも一種(以下、水性溶媒という)に可溶であり、重量平均分子量が500以上の有機化合物(以下、消臭成分という)、及び(B) 水を含有する消臭組成物を提供する。

【0005】 この場合において、「消臭成分が水性溶媒に可溶である」とは、消臭成分2重量部と水性溶媒98重量部を20℃にて混合したとき、550nmの透過度が95%以上であることを意味する。1価アルコールとは、メタノール、エタノール、イソプロパノール等であり、これらは水との混合物であってもよく、混合比率には全く限定

がない。

## 【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の消臭成分はカルボキシル基を有するが、カルボキシル基は少なくともその一部が塩型になっていてもよい。ここで塩は、アルカリ金属塩、総炭素数2～6のアルカノールアミン塩、アミノ酸塩等が例示されるが、ナトリウム塩、カリウム塩、エタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等が水可溶性の点より好ましく、その中でもナトリウム塩が特に好ましい。

【0007】 この場合において、消臭成分の1重量%水溶液(20℃)のpH(但し消臭成分において酸官能基が塩型基で存在する場合、全ての塩型基を酸型基にした状態で測定する。例えば、-COOMの場合-COOHとし、-SO<sub>3</sub>Mの場合-SO<sub>3</sub>Hとする。ここでMは塩における陽イオンを意味する。)が、好ましくは2.5～7、さらに好ましくは3～6であることが所望の消臭効果発現のために好適である。

【0008】 本発明の消臭成分の重量平均分子量は、本発明の所望の消臭効果を得る点で500以上であり、500～5,000,000が好ましい。

【0009】 本発明の消臭成分として、(イ) ポリ(メタ)アクリル酸、(ロ) (メタ)アクリル酸とそれと共に重合し得る単量体の共重合体、又は(ハ) 前記(イ)又は(ロ)の塩等が例示される。この中でも消臭効果の点で、ポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と塩基性官能基を有する単量体との共重合体、(メタ)アクリル酸とシロキサン基もしくはフルオロアルキル基を有する単量体との共重合体、又はこれらの塩が好ましく、

30 ポリ(メタ)アクリル酸及びその塩が特に好ましい。

## 【0010】 (メタ)アクリル酸の共重合体の場合、

(メタ)アクリル酸と共に重合し得る単量体として、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸フルオロアルキル(アルキル基の炭素数は2～36)、特開平11-181003号に記載の片40末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン、グリシジル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート(ポリエチレングリコール部分の分子量500～1,000)、3-(メタ)アクリロキシプロピルポリシロキサン(ポリシロキサン部分の分子量500～20,000)、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、(メタ)アクリル酸N,N-ジアルキル(アルキル基の炭素数1～4)アミノアルキルエステル、ジアルキル(アルキル基の炭素数1～3)硫酸によるその第4級アンモニウム塩等の(メタ)アクリル酸エステル；N,N-ジアルキル(アルキ

(3)

特開2000-312711

3

ル基の炭素数1～4) (メタ) アクリルアミド、ダイアセトン (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリル酸アミド; 2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、ステレン、p-スチレンスルホン酸塩 (例えば、アルカリ金属塩)、イタコン酸等が例示される。

【0011】この中でも第3級アミノ基又はその第4級アンモニウム基を有するものが好ましく、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル及びジエチル硫酸によるその第4級アンモニウム塩がさらに好ましい。

【0012】消臭剤が (メタ) アクリル酸共重合体の場合モル比にて、[(メタ) アクリル酸] / [(メタ) アクリル酸と共重合し得る単量体]  $\geq 0.3$  であることが消臭効果の点より好ましい。

【0013】本発明の消臭組成物は、組成物中好ましくは0.1～30重量%の消臭成分と水を含有する。また組成物中15重量%以下の低級(炭素数5以下)1価アルコール(例えば、エタノール、イソプロパノール等)を使用することができる。

【0014】本発明の消臭組成物のpHは、所望の消臭効果発現のため好ましくは6～10、さらに好ましくは6～9に調整される。

【0015】本発明の消臭組成物には必要に応じて他の任意成分を適宜配合することができる。任意成分としては、界面活性剤、低温下の液性を保持するのに配合されるエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、低級(炭素数1～5)アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、殺菌剤、防腐剤、防かび剤、香料、色素、酸化防止剤等がある。また、本発明の消臭組成物に他の消臭剤を組み合わせて用いることもできる。

【0016】本発明の消臭組成物は、任意の使用形態で使用できるが、スプレータイプ(手動式トリガースプレー・ディスペンサー)が好ましい。

【0017】本発明組成物は、例えば繊維製品にスプレーして使用される。この場合、繊維製品として、衣類、カーテン、ドレープ、張り家具、カーペット、テーブルクロス、寝袋、車の内装、靴等が例示される。又、本発明組成物は、ゴミ入れ、冷蔵庫、ペット用寝床等にスプレーして使用することもできる。

【0018】

【発明の効果】本発明により、繊維製品の他、種々の環境において優れた消臭効果を発現する消臭組成物を提供できる。

【0019】

【実施例】実施例1

セパラブルフラスコにイソプロパノール810gとイオン交換水540gを加え窒素置換した。83℃へ昇温し、イオン交換水810gにメタクリル酸444gを溶かしたモノマー溶液とイオン交換水330gへ過硫酸カリウム49gを溶かした開始剤溶液を2時間で滴下した。その後83℃で5

(4)

特開2000-312711

4

時間熟成し、放冷後、減圧下イソプロパノールとイオン交換水を留去した。得られた固体をイオン交換水600gへ溶かし、アセトン5Lへ滴下し、再沈を行った。得られた固体を減圧下80℃で8時間乾燥し、無色のポリマー(i) 405gを得た。このポリマーの平均分子量はGPCで以下の条件で測定し、32,000であった。

【0020】検出器: RI

溶離液: 50ミリモル酢酸含有テトラヒドロフラン

カラム: 東ソー(株)製G4000HXL+G2000HXL

10 このようにして得られたポリマー(i)の1重量%水溶液(20℃)のpHは3.0であった。そしてこのポリマーを1N-NaOHにてpHを8.9に調整した2重量%水溶液(以下サンプルAという)の550nm透過度(石英セル、セル長10mm、島津自記分光光度計、UX-265FW)は9.3%であった。

【0021】実施例2

メタクリル酸 70.77gとイオン交換水300gを氷冷しながら混合し、更にメタクリル酸ジメチルアミノエチル12.9.33gを氷冷しながら混合し単量体溶液とした。2, 2'-20 アゾビス(2-メチルプロピオニアミド)・2塩酸3.12gを水120gに溶かし開始剤溶液とした。

【0022】セパラブルフラスコにイオン交換水200gとイソプロパノール300gを仕込み、窒素置換した。容器を75℃へ昇温し、単量体溶液と開始剤溶液を2時間かけて滴下した。5時間熟成した後、減圧下でイソプロパノールを留去した。放冷後、水を適宜加え全量を670gとした。本水溶液を水:エタノール(重量比)=1:3の混合溶媒10Lへ再沈した。得られた高分子化合物を濾過によって集め、減圧下乾燥し、白色の粉末ポリマー(i) 150gを得た。

【0023】このポリマーの平均分子量は77,000であった。但し、平均分子量を測定する際、ポリマー2g、水酸化ナトリウム2.4g及びイオン交換水60gを80℃で12時間加熱し、アミド基を加水分解した後、実施例1と同様のGPCの条件で測定した。

【0024】また、前記白色の粉末ポリマー(ii)の1重量%水溶液(20℃)のpHは5.3であった。そしてこのポリマーを1N-NaOHにてpHを6.8に調整した2重量%水溶液(以下サンプルBという)の550nm透過度40 は98.2%であった。

【0025】実施例3

メタクリル酸 90g、メタクリル酸ジメチルポリシロキシプロピル(チッソ製、FM711、平均分子量1000)10g、2, 2-アゾビス-2, 4-ジメチルイソバレロニトリル3.2g、エタノール400gをセパラブルフラスコに仕込み、溶解後、室温0.5時間、窒素気流下で攪拌した後、65℃で5時間重合を行った。次いで、2, 2-アゾビス-2, 4-ジメチルイソバレロニトリル1.5g、エタノール15gからなる溶液を加え、65℃で3時間熟成を行った。

【0026】重合後適量のエタノールにて希釈したもの n-ヘキサン中に投入することにより、ポリマーを沈殿させ、濾別、次いで乾燥し固体状のポリマー(iii)を得た。このポリマーの平均分子量(実施例1と同様のGPCの条件で測定した。以下同様)は87,000であった。

【0027】また、前記固体ポリマー(iii)を1N-NaOHにてpHを8.9に調整した2重量%水溶液(以下サンプルCという)の550nm透過度は97.3%であった。

#### 【0028】実施例4

メタクリル酸9g、メタクリル酸ドデシル1g、エタノール400gをセパラブルフラスコに仕込み、溶解後、室温0.5時間、窒素気流下で攪拌した後、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルイソバレロニトリル1.5g、エタノール20gからなる溶液を加え、65℃に昇温し、次いで、メタクリル酸81g、メタクリル酸ドデシル9gからなる溶液を3時間かけて滴下した。次いで、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルイソバレロニトリル1.5g、エタノール10gからなる溶液を加え、65℃で2時間熟成を行った。

【0029】重合後適量のエタノールにて希釈したもの n-ヘキサン中に投入することにより、ポリマーを沈殿させ、濾別、次いで乾燥し固体状のポリマー(iv)を得た。このポリマーの平均分子量は35,000であった。

【0030】また、前記固体ポリマー(iv)を1N-NaOHにてpHを8.7に調整した2重量%水溶液(以下サンプルDという)の550nm透過度は97.7%であった。

#### 【0031】実施例5

メタクリル酸90g、メタクリル酸ポリエチレングリコール(EO付加モル数9、末端メチルキップ)10g、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルイソバレロニトリル3.5g、エタノール400gをセパラブルフラスコに仕込み、溶解後、室温0.5時間、窒素気流下で攪拌した後、65℃で5時間重合を行った。次いで、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルイソバレロニトリル1.5g、エタノール15gからなる溶液を加え、65℃で3時間熟成を行った。

【0032】重合後適量のエタノールにて希釈したもの n-ヘキサン中に投入することにより、ポリマーを沈殿させ、濾別、次いで乾燥し固体状のポリマー(v)を得た。このポリマーの平均分子量は67,000であった。

【0033】また、前記固体ポリマー(v)を1N-NaOHにてpHを8.5に調整した2重量%水溶液(以下サンプルEという)の550nm透過度は97.1%であった。

#### 【0034】実施例6

メタクリル酸90g、メタクリル酸パーフルオロオクチルエチル10g、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルイソバレロニトリル2.5g、エタノール400gをセパラブルフラスコに仕込み、溶解後、室温0.5時間、窒素気流下で攪拌した後、65℃で5時間重合を行った。次いで、2,2-アゾビス-2,4-ジメチルイソバレロニトリル1.5g、エタノール15gからなる溶液を加え、65℃で3時間熟成を行った。

10 【0035】重合後適量のエタノールにて希釈したもの n-ヘキサン中に投入することにより、ポリマーを沈殿させ、濾別、次いで乾燥し固体状のポリマー(vi)を得た。このポリマーの平均分子量は75,000であった。

【0036】また、前記固体ポリマー(vi)を1N-NaOHにてpHを8.8に調整した2重量%水溶液(以下サンプルFという)の550nm透過度は97.1%であった。

#### 【0037】比較例1

β-シクロデキストリンの2重量%水溶液を調製し、サンプルGとした。

20 【0038】実施例1～6及び比較例1で得られたサンプルについて、下記方法により消臭試験を行った。結果を表1に示す。

#### 【0039】<消臭試験>

##### (1) イソ吉草酸の消臭試験

10cm×10cmの綿メリヤスにイソ吉草酸0.001重量%水溶液0.8gをまんべんなくスプレーし、その直後にサンプル0.6gをスプレーする。スプレー直後と2時間後の臭いを評価する。

##### 【0040】(2) タバコ臭の消臭試験

30 10cm×10cmの綿メリヤスを密室の喫煙室に24時間吊し、タバコ臭を付着させる。これにサンプル0.6gをスプレーする。スプレー直後と2時間後の臭いを評価する。

【0041】評価は5人で官能評価を行い、次の6段階で評価し平均をとる。

0：無臭

1：何の臭いかわからないが、感知できる臭い

2：何の臭いか感知できるが、かすかな臭い

3：何の臭いか容易に感知できる臭い

4：強い臭い

40 5：強烈な臭い

#### 【0042】

#### 【表1】

サンプルNo	イン吉草酸		タバコ臭	
	直後	2時間後	直後	2時間後
実施例1 A	2.1	0.8	2.5	0.3
実施例2 B	2.6	1.3	2.3	0.5
実施例3 C	2.6	1.2	2.7	0.5
実施例4 D	2.7	1.3	2.9	0.7
実施例5 E	2.8	1.5	2.9	0.7
実施例6 F	2.8	1.4	2.7	0.6
比較例1 G	4.0	3.8	3.5	3.5